

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-313568

(43)Date of publication of application : 19.12.1989

(51)Int.Cl.

C09B 35/00  
G02B 5/30

(21)Application number : 63-144716

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1988

(72)Inventor : SUMIYA MITSUKUNI  
KOTANI JUNJI

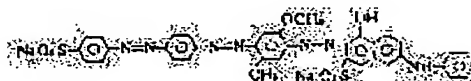
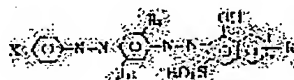
## (54) WATER-SOLUBLE AZO DYE AND POLARIZING FILM CONTAINING SAME

### (57)Abstract:

**NEW MATERIAL:** A water-soluble dye which, in the form a free acid, is represented by formula I (wherein X is a 2-carboxyvinyl or a 4-sulfophenylazo; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each H, a methoxy or the like, R<sub>3</sub> is an amino, a methylamino, an ethylamino or the like, and R<sub>3</sub> is bonded to the position 6 or 7 of the naphthalene ring) or a complex salt thereof with copper.

**USE:** A water-soluble dis (or tris) azo dye which is excellent in heat resistance, light resistance, etc., and, when used for dyeing, especially, a poval film, can give a polarizing film having a high polarizability and high heat stability.

**PREPARATION:** 4-Aminocinnamic acid or 4-aminoazobenzene-4'-sulfonic acid is diazotized and coupled with 2,5-dimethoxyaniline, m-toluidine or the like. The obtained amino group-containing aminoazo compound is diazotized and coupled with T-acid, γ-acid or the like in an alkaline condition to obtain a water-soluble azo dye of formula I (e.g., a compound of formula II).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-313568

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月19日

C 09 B 35/00  
G 02 B 5/307433-4H  
7348-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 水溶性アゾ染料及びこれを含有する偏光膜

⑮ 特 願 昭63-144716

⑯ 出 願 昭63(1988)6月14日

⑰ 発 明 者 住 谷 光 圀 埼玉県浦和市白幡3-1-9-2-704  
 ⑰ 発 明 者 小 谷 淳 二 埼玉県鴻巣市鴻巣376-33  
 ⑱ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

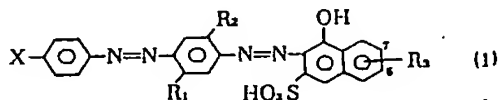
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水溶性アゾ染料及びこれを含有する偏光膜

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 遊離酸として式(1)



〔式(1)においてXは2-カルボキシビニル基または4-スルホフェニルアゾ基を、 $\text{R}_1$ はH、メチル基、メトキシ基、エトキシ基またはアセチルアミノ基を、 $\text{R}_2$ はH、メチル基、メトキシ基またはエトキシ基を、 $\text{R}_3$ はアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、フェニルアミノ基または4-カルボキシフェニルアミノ基をそれぞれ表す。なお $\text{R}_4$ はナフタリン環の6-又は7-位に結合しているものとす

## 2. 特許請求の範囲第1項記載の式(1)の水溶性染料またはこの銅錯塩染料を含有する偏光膜

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

各種の織物や紙などの染色のほか、特にポリビニルアルコール系偏光膜用の二色性色素として有用なアゾ染料及びそれを含有する偏光膜に関する。

## 従来の技術

ポリビニルアルコール系偏光膜用の二色性色素としては従来ヨードが用いられており高い偏光率を示すという特徴がある反面ヨードの揮発性がたかい為、偏光膜の耐久性が劣るという問題がある。この為合成染料を使用した偏光膜が製造されているがその偏光率、堅牢度等にまだ問題が多い。

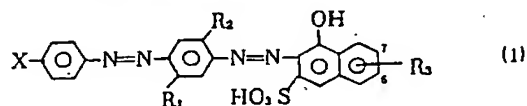
## 発明が解決しようとする課題

ポリビニルアルコール系偏光膜に使用される合成染料は既存の繊維用のものの転用が多い為偏光率がヨード系のものに比べてかなり低く用

途が限定されている。従ってヨードの並の偏光率を示す染料の開発が望まれている。

課題を解決するための手段

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意検討を行った結果遊離酸として式(1)



〔式(1)においてXは2-カルボキシビニル基または4-スルホフェニルアゾ基を、 $R_1$ はH、メチル基、メトキシ基、エトキシ基またはアセチルアミノ基を、 $R_2$ はH、メチル基、メトキシ基またはエトキシ基を、 $R_3$ はアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、フェニルアミノ基または4-カルボキシフェニルアミノ基をそれぞれ表す。なお $R_4$ はナフタリン環の6-又は7-位に結合しているものとする〕で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料が耐熱性、耐光性等の堅牢度が優れる上に特に偏光率に優れているこ

ゾ化合物とする。

上記においてジアゾ化法はジアゾ成分の塩酸、硫酸などの鉱酸水溶液またはけん濁液に亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩を混合するという順法によるか、あるいはジアゾ成分の中性乃至弱アルカリ性の水溶液に亜硝酸塩を加えておき、これと鉱酸を混合するという逆法によってもよい。ジアゾ化の温度は $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ が適当である。

カップリングはアミン類の塩酸、酢酸などの酸性水溶液と上記ジアゾ液を混合し中和してpH 3~5にすればよい。カップリングの温度は $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ が適当である。

生成したアミノアゾ化合物は通常この条件では析出しているので逕過して取り出すか、所望ならけん濁液のまま次のジアゾ工程へ進むこともできる。

ジアゾニウム塩が難溶性でけん濁液となっている場合は逕過してプレスケーキとして次のジアゾ工程で使うこともできる。

とを見出し本発明を完成させた。即ち本発明は遊離酸として前記式(1)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料及びこれを含む偏光膜を提供する。

本発明を詳細に説明する。

式(1)の水溶性染料は通常のアゾ染料の製法に従い公知のジアゾ化、カップリング法で容易に製造出来る。

即ち4-アミノ桂皮酸または4-アミノアゾベンゼン-4-スルホン酸をジアゾ化しp-クレジジン、2,5-ジメトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、m-トルイジン、2,5-キシリジン、m-アセチルアミノアニリン、m-アセチルアミノ-o-アニシジンなどに常法によりカップリングさせて中間体となるアミノ基を有するアミノアゾ化合物を製造する。この場合、アニリンやm-アニシジンにカップリングさせる時はアミノ基を一端ω-メタンスルホン酸誘導体に変えてからカップリングさせたのちアルカリで加水分解してアミノ基含有するア

この様にして得た中間体のアミノアゾ化合物をジアゾ化し、J-酸、r-酸、N-メチルJ酸、N-エチルJ酸、N-メチルr酸、N-アセチルJ酸、N-アセチルr酸、N-ベンゾイルJ酸、N-フェニルJ酸、N-(4-カルボキシフェニル)J酸、N-フェニルr酸などにアルカリ性でカップリングさせて式(1)の水溶性染料が得られる。

上記においてジアゾ化法は前記の順法によっても良いがアミノアゾ化合物が酸性では溶解性が著しく小さい場合には逆法による方が好ましい。ジアゾ化の温度は $0 \sim 40^\circ\text{C}$ が適当である。ジアゾ液はけん濁液となっているが、これをそのまま使うことも、逕過してジアゾニウム塩のプレスケーキを取り出すこともできる。

カップリングはカップリング成分のアルカリ水溶液に前記ジアゾニウム塩のけん濁液またはジアゾニウム塩を小量ずつ添加する。この際液がpH 8~11を保つ様必要に応じてアルカリを添加する。アルカリとしてはナトリウム、カリウ

ム、リチウムなどの炭酸塩、アンモニア、モノ、ジ、トリエタノールアミンなどのアミンの使用が好ましく、これ以外にナトリウム、カリウムなどの水酸化物や重炭酸塩を併用してもよい。また必要に応じてビリジンや尿素などの通常のカップリング促進剤を添加してもよい。

カップリングの温度は $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ が適当である。カップリング終了後必要に応じて塩化ナトリウムまたは／および塩化カリウムを加えて塩析して取り出す。

又式(1)の水溶性染料の銅錯塩を得るには通常の方法に依ればよい。即ち式(1)の水溶性染料を水溶液中、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅などの銅塩と通常 $70 \sim 110^{\circ}\text{C}$ に加熱する。この際必要に応じてアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ビリジンなどの有機アミンを添加することも出来る。

本発明の偏光膜を調製する為の基材としては環状系樹脂(セロファン)、PVA、変性PVA、

する染浴中に $0^{\circ}\text{C}$ ないし $70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 45^{\circ}\text{C}$ でPVA系フィルムを浸漬して染色し、次いで必要に応じてホウ酸処理し、乾燥する。該染色フィルムに偏光機能を付与させる為に染色前、染色後または染色中に一軸方向に2倍以上特に好ましくは2.5～4倍延伸する。染色前又は染色後に延伸する場合には湿式延伸の他に乾式条件(通常常温ないし $180^{\circ}\text{C}$ の範囲)で行ってもよく、また染色と同時に延伸する場合には染浴中で $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $30 \sim 45^{\circ}\text{C}$ で延伸する。

次に原液染色後製膜する方法は、まずPVA系基材(樹脂)を水、有機溶媒、水-アルコール混合溶媒等の溶媒に溶解し、式(1)の水溶性染料又はその銅錯塩染料を添加し、原液染色を行う。この染色原液を流延法、溶液塗布法、押出法等によって製膜し、染色フィルムを製造する。このようにしてえられた染色フィルムに偏光機能を付与させる為に該染色フィルムを前記同様の湿式または乾式条件で一軸方向に延伸する。

PVAと他の樹脂の共重合体等が用いられる。これらのうち好ましいものは、PVA、変性PVA、PVAと他の樹脂の共重合体等であり、以下これらをPVA系基材という。PVA系基材としては、通常の純PVAの他、不飽和カルボン酸又はその誘導体、不飽和スルホン酸又はその誘導体、炭素数 $2 \sim 30$ の $\alpha$ -オレフィン等で約15モル%未満共重合変性された変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール、エチレン含量15～55モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ゲン化物等が挙げられる。これらの基材から偏光膜を製造する方法としては、成型されたPVA系フィルムそのものを染色する方法、PVA系樹脂の溶液に染料を添加し、原液染色後製膜する方法等を挙げる事が出来る。まずPVA系フィルムの一般的な染色方法及び延伸法について説明する。

式(1)の水溶性染料又はその銅錯体及び必要に応じて無機塩、界面活性剤等の染色助剤を含有

ここで一軸延伸とは完全に一軸方向にのみフィルムを延伸する(自由幅一軸延伸)他、延伸方向に直角の方向にも幅方向の収縮を防止する為若干の延伸を行う事(一定幅一軸延伸)をも意味する。

またフィルムの染色法としては前記したような浸漬による染色又は原液染色による染色法が一般的であるが印捺糊を調製しこれをフィルムに捺染し、加熱して内部拡散により染色させる方法を採用する事も出来る。

式(1)で表される水溶性染料又はその銅錯塩染料は単独で又はそれら同志で混合して使用することが出来る他、更にはこれらの染料と他の染料と配合することにより種々の色相に染色された高偏光率の偏光膜を製造する事ができる。特に多用されるグレー又はブラック用の配合成分として式(1)で表される水溶性染料又はその銅錯塩染料を使用した場合すぐれた偏光能及び好ましい吸収特性を示す偏光膜がえられる。又その熱に対する安定性がすぐれている。

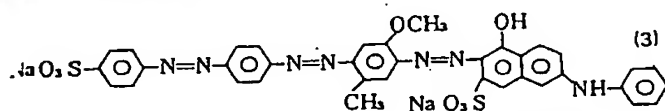
この様にして製造された偏光膜はそのまま使用される他、特に高い耐久性を要求される分野においてはポリエステル、塩化ビニール、セルローストリアセテート、アクリル樹脂、ポリエーテルスルホン等の支持フィルムを接着したり特殊アクリル樹脂等でコーティングして高偏光率でしかも高耐久性の偏光板として使用に供することも出来る。

また、近年、新しいタイプの液晶表示体として液晶の複屈折を利用したもの、即ち、スーパーツイスト型（ねじれ角を従来のツイストネマチックより大きくしたもの）及び強誘電性液晶型の液晶表示体が出現して来た。これら複屈折型液晶表示体に従来のヨウ素系偏光板を使用すると画面全体が、黄色とか紫色に着色し、表示品位を低下させるという欠点が現われるが本発明の偏光板はそれを補正するカラー偏光板としてもすぐれている。

#### 実施例

以下に本発明を具体例によって説明する。実

例 1  
ウム水溶液 600 部に溶解した液中に約 20℃ で滴下してカップリングさせた。2 時間かきまぜたのち塩化ナトリウム 90 部を加えて塩析し一夜かきまぜてからろ過し、5% 塩化ナトリウム水溶液で洗い、乾燥して次式(3)で表されるトリスアゾ染料 70 部を得た。



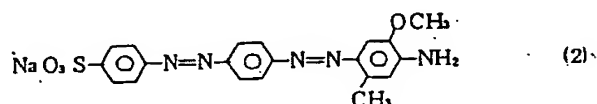
このトリスアゾ染料の 0.3 g/ℓ の染浴を調製し 40℃ に保持し、厚さ 75 μ のポリビニルアルコールフィルムを浸漬し 2 分間染色した。濡れたままの染色フィルムを 5% ホウ酸水溶液中で 40℃ で 4 倍に延伸しこの状態のまま水洗、乾燥して青紫色の偏光フィルムを製造した。その偏光フィルムの吸収極大 λ<sub>max</sub> での偏光率 ρ(max) を測定した結果単板透過率 43%、λ<sub>max</sub> は 580 nm で ρ(max) は 97.5% であった。

ここで吸収極大波長 λ<sub>max</sub> での偏光率 ρ(max) はその波長での平行位透過率 T<sub>||</sub>(max)、直交位透過率

実施例 1  
部は重量部を示す。

#### 実施例 1

4-アミノアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム 29.9 部 (1/10 モル) を水 300 部にかし炭酸 25 部と亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加えてジアゾ化し、この中へ p-クレジジン 13.7 部を塩酸水溶液にかして加えたのち、酢酸ナトリウムを加えて pH 4 まで中和してカップリングさせた。反応終了後ろ過して次式(2)で表されるジスアゾ化合物 41.5 部を含むプレスケーキを得た。

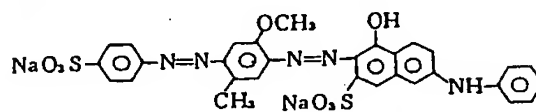


このプレスケーキを水 1000 部中に水酸化ナトリウムで中和して溶解し、その中に亜硝酸ナトリウム 8 部を加えた溶液を、10% 塩酸溶液 200 部中に約 20℃ で滴下してジアゾ化した。ジアゾ化終了後過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えて分解したのちこのジアゾニウム塩の懸濁液を加えて分解したのちこのジアゾニウム塩の懸濁液を N-フェニル J 酸 31.5 部を 10% 炭酸ナトリ

T<sub>||</sub>(max) を用いて次式によって表される。

$$\rho(\max) = \sqrt{\frac{T_{||}(\max) - T_{\perp}(\max)}{T_{||}(\max) + T_{\perp}(\max)}} \times 100 (\%)$$

比較のため偏光膜用の青紫色染料として知られている C.I. Direct Violet 9 (下記構造式) を使用して



前記同様に偏光膜を調製した所 λ<sub>max</sub> は 575 nm で単板透過率 43% の時の ρ(max) は 92.5% で本発明の染料の方がすぐれていた。

また偏光膜製造時の熱変色の大きさを次の方法により測定した。即ち式(3)の染料を用いて染色し延伸した偏光膜を 2 枚調製し一方を風乾し、他方を 80℃ で 10 分間熱風乾燥器中で乾燥して双方の色差を測定した。色の測定は C 光源を用い L\*, a\*, b\* 測定法により測定し次の式より色差(ΔE)を算出した。

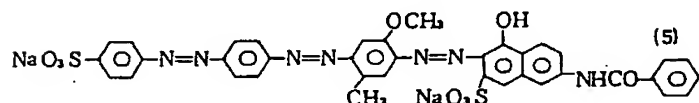
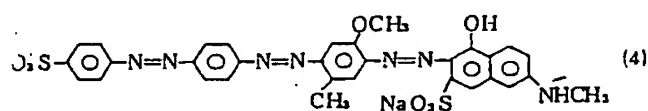
$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

こゝに  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  は二つの資料間の  $a^*$ ,  $b^*$  の差であり  $L^*$  は明度、 $a^*$  は赤  $\rightarrow$  緑方向、 $b^*$  は黄  $\rightarrow$  青方向の色相を示す数値である。

式(3)の染料を用いた場合は透過率4.3%の場合  $\Delta E$  は1.1であった。比較の為行った C.I. Direct Violet 9 では2.0で本発明の染料の方がすぐれている事が判った。

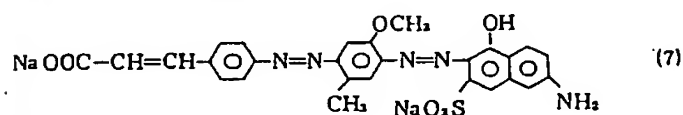
#### 実施例 2.

実施例1に於いてN-フェニルJ酸の代わりにN-メチルJ酸25.3部またはN-ベンゾイルJ酸34.3部を使用してそれぞれ式(4)、(5)で、表されるトリスアゾ染料を得た。



これらのトリスアゾ染料の水溶液で実施例1と同様にポリビニルアルコールフィルムを処理し偏光

リウム8部を加えた溶液を、10%塩酸溶液200部中に約20℃で滴下してジアゾ化した。ジアゾ化終了後過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えて分解したのち、ろ過してジアゾニウム塩のプレスケーキを得た。このジアゾニウム塩を水600部に懸濁させた液をJ酸23.9部を10%炭酸ナトリウム水溶液300部にとかした溶液中に約20℃で滴下してカップリングさせた。2時間かきまぜたのち塩化ナトリウム90部を加えて塩析し一夜かきまぜてからろ過し、10%塩化ナトリウム水溶液で洗い、乾燥して次式(7)で表されるジスアゾ染料55部を得た。

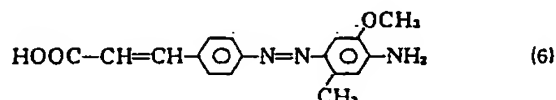


このジスアゾ染料の水溶液で実施例1と同様にポリビニルアルコールフィルムを処理し赤紫色の偏光フィルムを製造した。単板での透過率4.3%の場合、最大吸収波長は570nmでこの時の偏光率は95.5%であった。

フィルムを製造した。式(4)の染料は青紫色で単板での透過率4.3%の場合、最大吸収波長は575nmでこの時の偏光率は96.0%であった。式(5)の染料はルビー赤色で最大吸収波長は555nmでこの時の偏光率は96.5%であった。

#### 実施例 3.

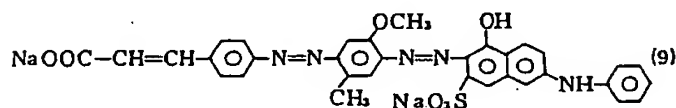
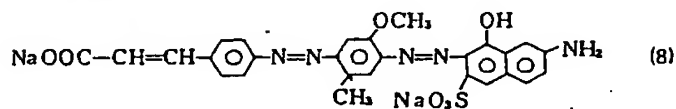
4-アミノ桂皮酸16.3部(1/10モル)を水600部中に水酸化ナトリウム4部と共に溶解し濃塩酸22部と亜硝酸ナトリウム6.9部を加えてジアゾ化した。この中へp-クレシジン13.7部をメタノール10部に溶解した溶液を加えたのち酢酸ナトリウムを加えてpH4まで中和してカップリングさせた。反応終了後ろ過して次式(6)で表されるモノアゾ化合物30部を含むプレスケーキを得た。



このプレスケーキを水1000部中に水酸化ナトリウムで中和して溶解した。これに亜硝酸ナト

#### 実施例 4.

実施例3に於いてJ酸の代わりにr酸23.9部またはN-フェニルJ酸32.5部を使用して同様操作してそれぞれ式(8)、(9)で表されるジスアゾ染料を得た。



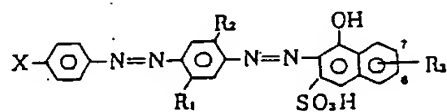
これらのジスアゾ染料の水溶液で実施例1と同様にポリビニルアルコールフィルムを処理し偏光フィルムを製造した。式(8)の染料は灰色で単板透過率4.3%の場合、最大吸収波長は595nmでこの時の偏光率は94.0%であった。式(9)の染料は紫青色で最大吸収波長は585nmでこの時の偏光率は97.0%であった。

又この偏光フィルムにつき実施例1と同様にして熱変色を測定したところ  $\Delta E=1.2$  の値を示した。

## 実施例 5.

実施例 1 ~ 4 と同様な方法により次表に示される一般式(1)の染料を製造した。

表中  $X_1, X_2$  は夫々 4-カルボキシビニル基と 4-スルホフェニルアゾ基を、また色相、 $\lambda_{\max}$  は共にポリビニルアルコールフィルムに染色した時のものを示す。

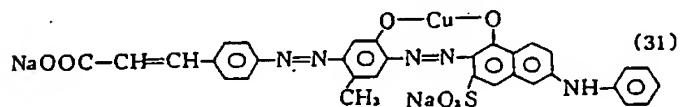


染料 No	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	色 相	$\lambda_{\max}$ (nm)
10	$X_1$	メチル	メトキシ	6-アミノ	赤 紫	570
11	"	"	"	7-メチルアミノ	灰	600
12	"	"	"	6-(p-カルボキシフェニル)アミノ	青 紫	585
13	"	メトキシ	"	6-フェニルアミノ	青	615
14	"	"	"	6-アミノ	"	605
15	"	H	H	"	赤	525

染料 No	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	色 相	$\lambda_{\max}$ (nm)
29	$X_2$	H	H	6-フェニルアミノ	青味赤	530
30	"	"	"	6-アセチルアミノ	赤	520

## 実施例 6.

前記実施例 4 記載の式(9)の染料 70 部を水 1000 部にとかし濃アンモニア水 70 部を加えたのち結晶硫酸銅 24 部の水溶液を加えて 90℃ で 3 時間加熱した。塩化ナトリウム 60 部を加え冷却塩析し一夜かきまぜてからろ過し、5%塩化ナトリウム水溶液で洗い、乾燥して次式(31)で表されるトリスアゾ染料 71 部を得た。



このトリスアゾ染料の水溶液で実施例 1 と同様にポリビニルアルコールフィルムを処理し青色の偏光フィルムを製造した。単板透過率 43% の場合、最大吸収波長は 605 nm でこの時の偏光率は

染料 No	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	色 相	$\lambda_{\max}$ (nm)
16	$X_1$	H	H	6-ベンゾイルアミノ	赤	525
17	"	"	メチル	6-フェニルアミノ	赤 紫	560
18	"	"	メトキシ	7-アミノ	灰	590
19	"	メチル	メチル	6-フェニルアミノ	紫	570
20	$X_2$	"	メトキシ	6-メチルアミノ	青 紫	565
21	"	"	"	6-エチルアミノ	"	"
22	"	"	"	7-メチルアミノ	青 灰	610
23	"	"	"	6-アミノ	紫	580
24	"	メトキシ	メトキシ	6-アミノ	赤味青	600
25	"	"	"	7-フェニルアミノ	灰	610
26	"	エトキシ	エトキシ	6-フェニルアミノ	青	620
27	"	"	アセチルアミノ	"	"	625
28	"	H	メトキシ	6-アミノ	赤 紫	580

95.1%であった。

## 実施例 7.

実施例 6 と同様な方法により前記の各式の染料を原料として次表に示す銅錯塩染料を製造した。

色相、 $\lambda_{\max}$  は共にポリビニルアルコールフィルムに染色したものについてである。

銅錯塩染料No	原料の染料No	色 相	$\lambda_{\max}$ (nm)
32	3	青	600
33	4	赤味青	595
34	7	青 紫	585
35	11	青 灰	620
36	13	青	640

## 発明の効果

殊にポバール系フィルムの染色に供して高い偏光率並びに高い熱安定性を有する偏光膜を与える水溶性ジス(又はトリス)アゾ染料が得られた。そしてこの偏光膜は青紫色系偏光膜としてすぐれた光学特性を有する。

特許出願人 日本化薬株式会社